
COMBINAISONS DES SULFURES
DE
PHOSPHORE, D'ARSENIC ET D'ANTIMOINE
AVEC LES HALOGENES.

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme supérieur de Pharmacien de 1^{re} classe,

Présentée et soutenue le 23 novembre 1893,

PAR

M. L. OUVRARD,

Docteur ès sciences, Pharmacien de 1^{re} classe,
Chef de Travaux pratiques à l'École supérieure de Pharmacie de Paris.

JURY : { MM.^e RICHE, *Président.*
 MOISSAN, *Professeur.*
 GAUTIER, *Agrégé.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1893



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553826_0085

COMBINAISONS DES SULFURES
DE
PHOSPHORE, D'ARSENIC ET D'ANTIMOINE
AVEC LES HALOGÈNES.

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme supérieur de Pharmacien de 1^{re} classe.

Présentée et soutenue le 23 novembre 1893,

PAR

M. L. OUVRARD,

Docteur ès sciences, Pharmacien de 1^{re} classe,
Chef de Travaux pratiques à l'École supérieure de Pharmacie de Paris.

JURY : { MM. RICHE, *Président.*
 MOISSAN, *Professeur.*
 GAUTIER, *Agrégé.*

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS ET FILS, IMPRIMEURS-LIBRAIRES
DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1893

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

DE PARIS.

ADMINISTRATION.

MM. G. PLANCHON, Directeur, *, I.
A. MILNE-EDWARDS, Assesseur, Membre de l'Institut, O *, I.
E. MADOULÉ, Secrétaire, I.

PROFESSEURS.

MM. A. MILNE-EDWARDS, Membre de l'Institut, O *, I....	Zoologie.
PLANCHON, *, I.....	Matière médicale.
RICHE, O *, I.....	Chimie minérale.
JUNGFLEISCH, *, I.....	Chimie organique.
LE ROUX, *, I.....	Physique.
BOURGOIN, O *, I.....	Pharmacie galénique.
BOUCHARDAT, I.....	Hydrologie et Minéralogie.
MARCHAND, I.....	Cryptogamie.
PRUNIER, I.....	Pharmacie chimique.
MOISSAN, Membre de l'Institut, *, I.....	Toxicologie.
GUIGNARD, I.....	Botanique.
VILLIERS-MORIAMÉ, I, Agrégé.....	{ Chimie analytique. (<i>Cours</i> <i>complémentaire.</i>)

Directeur et Professeur honoraire : M. CHATIN, Membre de l'Institut, O *, I.

Professeur honoraire : M. BERTHELOT, Membre de l'Institut, G. O *, I.

AGRÉGÉS EN EXERCICE.

MM. BEAUREGARD, I.	MM. BOUVIER, A.
VILLIERS-MORIAMÉ, I.	BOURQUELOT, A.
LEIDIÉ, A.	BÉHAL.
GAUTIER.	

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES.

MM. OUVRARD, A.....	Chimie générale.
LEXTREIT, A.....	Chimie analytique.
RADAIS.....	Micrographie.
QUESNEVILLE, A.....	Physique.

Bibliothécaire : M. DORVEAUX, A.

COMBINAISONS DES SULFURES

DE

PHOSPHORE, D'ARSENIC ET D'ANTIMOINE

AVEC LES HALOGÈNES.

INTRODUCTION.

On connaît une combinaison bien définie du chlore et du soufre, répondant à la formule S^4Cl^2 , caractérisée par ses propriétés physiques et notamment son point d'ébullition.

Quand on fait réagir le chlore sur le soufre en excès, on obtient un liquide jaune, d'une odeur désagréable, fumant à l'air, et qui constitue le protochlorure de soufre, contenant du soufre en dissolution, dont on peut le débarrasser facilement en le soumettant à la distillation. En effet, le protochlorure de soufre bout à 138° , sans se décomposer.

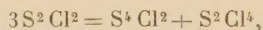
Si l'on fait, au contraire, réagir un excès de chlore, ce gaz est absorbé en quantité considérable, mais variable avec la température de l'expérience.

Dumas ⁽¹⁾ a cru isoler le composé S^2Cl^2 , liquide rouge bouillant à 64° , en perdant d'ailleurs du chlore; Rose et Marchand ⁽²⁾ ont nié l'existence de ce composé, en se ba-

⁽¹⁾ DUMAS, *Annales de Chimie et de Physique*, 2^e série, t. XLIX, p. 204.

⁽²⁾ ROSE et MARCHAND, *Annales de Poggendorff* et *Annales de Chimie et de Physique*,

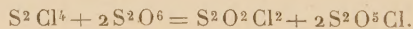
sant sur ce que l'absorption du chlore varie avec la température. Carius, après avoir vérifié les faits qui précèdent et constaté que dans la distillation du protochlorure de soufre saturé de chlore, le thermomètre monte jusqu'à 138°, a cherché à démontrer que le liquide rouge considéré comme étant S^2Cl^2 , se comporte comme un mélange de sous-chlorure S^4Cl^2 et d'un chlorure plus riche en chlore S^2Cl^4 :



dont l'existence lui parut démontrée par un certain nombre de réactions, telles que la formation de chlorure de thionyle $S^2O^2Cl^2$ dans l'action de ce chlorure rouge sur les benzoates ou l'alcool. D'ailleurs, à température suffisamment basse, vers -20° , on peut, d'après Carius, obtenir un composé de formule S^2Cl^4 .

Hübner et Guérault (¹), en faisant passer de l'acide carbonique dans le chlorure rouge, ont obtenu S^2Cl^2 .

Michaelis et Schifferdecker (²), en distillant dans un courant de chlore de l'acide sulfurique anhydre sur du chlorure de soufre, saturé de chlore à -19° , ont obtenu des produits dont la quantité répond à la réaction



Ils ont admis un chlorure S^2Cl^4 existant à -20° et dissociable à température plus élevée, en donnant S^2Cl^2 , vers 7° .

S^2Cl^2 commencerait à son tour à se dissocier vers 8° ou 9° , jusqu'à donner S^4Cl^2 vers 100° .

Mais les auteurs n'ont obtenu les nombres qui précèdent qu'en dosant les quantités de chlore retenues par le chlorure S^4Cl^2 aux températures indiquées.

Au contraire, en étudiant directement les tensions de

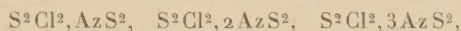
(¹) HÜBNER et GUÉROULT, *Zeitschrift für Chemie*, p. 455; 1870.

(²) MICHAELIS et SCHIFFERDECKER, *Berichte der d. Chem. Ges.*, t. VI.

dissociation du protochlorure de soufre saturé de chlore, Isambert ⁽¹⁾ a constaté que la tension du chlore dégagé varie constamment avec la quantité de chlore que renferme le chlorure de soufre. Il n'y a donc qu'un seul chlorure S^4Cl^2 , dans lequel le chlore se dissout en proportion considérable à basse température.

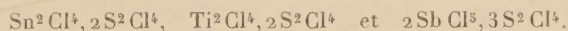
M. Ogier ⁽²⁾ est arrivé par des recherches calorimétriques à la même conclusion : la quantité de chaleur dégagée dans la dissolution du chlore dans le protochlorure de soufre est assez faible, et de même ordre que celle qui résulte de la dissolution des gaz dans les liquides.

De ce que ces chlorures de soufre ne semblent pas exister à l'état de liberté, il ne s'ensuit pas qu'ils ne puissent exister en combinaisons. On connaît, en effet, un assez grand nombre de combinaisons de ce genre, telles que les chlorosulfures d'azote



étudiés d'abord par Soubeyran, puis par Fordos et Gélis; le chlorure double de soufre et d'arsenic $2AsCl^3 + 3S^2Cl^2$ décrit par Rose, et les combinaisons du bichlorure de soufre avec les carbures d'hydrogène C^4H^4, S^2Cl^2 et $C^{10}H^{10}, S^2Cl^2$ indiquées par Guthrie.

Rose ⁽³⁾ a même, par l'action du chlore à reflux sur certains sulfures, obtenu des combinaisons de S^2Cl^4 avec d'autres chlorures, telles que :



On connaît encore un chlorosulfure d'iode, S^2Cl^4, ICl^3

⁽¹⁾ ISAMBERT, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LXXXVI, p. 664.

⁽²⁾ OGIER, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCII, p. 922.

⁽³⁾ ROSE, *Annales de Chimie et de Physique*, t. LXX, p. 278.

et un chlorosulfure d'aluminium, $\text{Al}^2\text{Cl}^3, \text{S}^2\text{Cl}^4$, obtenus par Weber ⁽¹⁾.

D'ailleurs la plupart de ces composés sont peu stables et décomposables par la chaleur ou par l'eau.

Le brome donne avec le soufre une combinaison, à laquelle on attribue la formule S^4Br^2 , moins stable que le chlorure de soufre correspondant, puisqu'elle se décompose partiellement par la distillation.

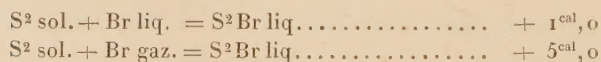
C'est un liquide rouge très foncé, transparent, ne mouillant pas le verre, altérable par l'air humide.

La proportion du brome qui peut se combiner avec le soufre ne semble pas devoir surpasser celle qui répond à la formule S^4Br^2 .

En effet, si l'on fait passer un courant d'acide carbonique dans du bromure de soufre contenant du brome en excès, et porté à des températures variables de 15° à 80° , on a toujours un résidu répondant sensiblement à la formule S^4Br^2 . Si l'on exécute la même opération en refroidissant le mélange de bromure de soufre et de brome, à des températures voisines de -15° à -20° , on n'obtient, d'après Muir ⁽²⁾, aucun produit de composition constante.

Nous nous trouvons ici en présence du même phénomène que pour les chlorures de soufre.

D'ailleurs les quantités de chaleur dégagées dans l'union directe du brome et du soufre indiquent que le bromure de soufre est un composé peu stable. Nous voyons, en effet, que M. Ogier ⁽³⁾ a trouvé



(1) WEBER, *Annales de Poggendorff*, t. CIV, p. 421.

(2) MUIR, *Chem. Soc. Jour.*, t. XIII, p. 845.

(3) OGIER, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XCII, p. 922.

L'addition d'un deuxième équivalent de brome au bromure de soufre, a nettement dégagé une quantité de chaleur assez faible il est vrai, 0^{cal}, 25, tandis que l'addition d'une nouvelle quantité de brome n'a produit aucun effet thermique appréciable. Le second bromure, s'il existe, doit donc être fort peu stable.

L'iode et le soufre se mélangent en toutes proportions par la fusion, en dégageant fort peu de chaleur; il reste une masse cristalline, fondant aux environs de 60°, pour un mélange correspondant à S⁴I²; ce composé semble peu stable, il perd déjà de l'iode à l'air, à la température ordinaire; l'alcool lui enlève facilement tout l'iode, en laissant le soufre sous forme de cristaux identiques à ceux du composé primitif.

D'ailleurs le mélange maintenu fondu pendant quelque temps à l'abri de l'air subit une sorte de liquation; il semble donc que l'on n'obtient pas par fusion une combinaison définie, mais un alliage de métalloïdes.

Par l'action de l'iodure d'éthyle sur le chlorure de soufre S⁴Cl², Guthrie (¹) a obtenu un iodure de soufre en beaux cristaux noirs.

Pour l'obtenir, on peut faire réagir l'iodure d'éthyle ou un autre iodure alcoolique sur du chlorure de soufre, au contact de l'air atmosphérique; le chlorure d'éthyle se volatilise au fur et à mesure de sa formation, mais les cristaux de sulfure d'iode obtenus sont souillés par les produits de l'action de l'air sur le chlorure de soufre. Il vaut mieux enfermer en tube scellé le chlorure de soufre avec un petit excès d'iodure d'éthyle, et laisser la réaction se faire à froid pendant douze heures; à chaud, elle est très rapide. Après avoir ouvert le tube, il suffit de chasser le chlorure d'éthyle sous l'action d'une faible chaleur, pour obtenir

(¹) GUTHRIE, *Chem. Soc. Journal*, t. XIV, p. 57.

des cristaux de sulfure brillants, comme des cristaux d'iode



En répétant cette réaction, nous avons trouvé qu'il se fait un peu de sulfure d'éthyle.

On a décrit aussi un sous-iodure de soufre, S^3I , obtenu par l'action de l'acide sulfhydrique sur une solution aqueuse d'un chlorure d'iode et de potassium, que l'on prépare en faisant réagir le chlore sur l'iodure de potassium (de Grosourdi) ⁽¹⁾



C'est un précipité orangé, qui se rassemble en une masse visqueuse. Après dessiccation sur l'acide sulfurique, il présente la composition indiquée. Il fond un peu au-dessus de 60° et perd presque tout son iode par l'action d'une solution d'iodure de potassium; les dernières traces d'iode ne sont enlevées que par l'action de la chaleur. Ce composé paraît mal défini, et à notre avis ne saurait être qu'un mélange, puisqu'on opère en présence de l'eau qui altère tous ces composés.

Pour opérer à l'abri de l'action de l'eau, nous avons répété une expérience analogue, en faisant réagir l'acide sulfhydrique sec sur le chlorure d'iode, dissous dans l'éther ou la benzine.

On obtient, dans ces conditions, un dégagement d'acide chlorhydrique et un résidu qui est fusible aux environs de 60° , et dont la composition se rapproche de S^4I^2 .

D'après Inglis ⁽²⁾, une solution aqueuse d'acide iodhydrique donne, avec le chlorure de soufre, de l'acide chlorhydrique et un précipité d'iodure de soufre. Dans cette réaction, il est évident que le corps obtenu ne peut être que mélangé des produits de l'action de l'eau sur le chlo-

⁽¹⁾ DE GROSOURDI, *J. Chim. méd.*, t. IX, p. 425.

⁽²⁾ INGLIS, *Gmelin Handbuch*, t. II, p. 314.

rure de soufre. D'ailleurs le précipité est amorphe et fortement mélangé de soufre précipité, facile à reconnaître.

On a décrit aussi un periodure de soufre SI^3 , se formant par l'évaporation lente, à la température ordinaire, d'une solution, dans le sulfure de carbone, de quantités quelconques de soufre et d'iode. Il serait moins soluble que le soufre dans le sulfure de carbone, mais plus soluble que l'iode (v. Rath) ⁽¹⁾.

D'autres auteurs n'ont obtenu, dans les mêmes conditions, que des mélanges de composition variable (Lamers) ⁽²⁾.

Ce composé est aussi altérable que les iodures qui précèdent, et les cristaux qui le forment étant isomorphes avec ceux d'iode, il est permis de douter que ce soit une combinaison chimique.

D'ailleurs, il serait singulier que le soufre et l'iode, qui semblent avoir si peu d'affinité l'un pour l'autre, se combinassent par simple dissolution et cristallisation dans le sulfure de carbone.

Nous avons cherché à obtenir ce composé, en employant des proportions variables d'iode et de soufre, et nous n'avons observé que des cristallisations réglées par les proportions des substances employées et leur solubilité. A aucun moment les dépôts successifs n'ont semblé présenter une composition invariable.

Enfin Schneider ⁽³⁾, en faisant réagir deux équivalents d'iode sur un équivalent de bisulfure d'étain, ou par dissolution du sulfure d'étain précipité, dans une solution bouillante d'iode dans le sulfure de carbone, a obtenu des cristaux du composé SnS^2I^2 , qu'il considère comme une combinaison d'iodure de soufre et d'iodure d'étain.

Ce serait une combinaison analogue aux combinaisons chlorées décrites par Rose et dans laquelle entrerait un

(1) G. V. RATH, *Pogg. Ann.*, 110, 116.

(2) LAMERS, *J. pr. Chem.*, 84, 349.

(3) R. SCHNEIDER, *J. B.*, 186; 1860.

iodure de soufre de formule SI , et que l'on n'a pas encore isolé.

Nous avons cherché à préparer l'iodure de soufre par l'action de l'acide iodhydrique sur le chlorure de soufre, soit seul, soit en solution dans le sulfure de carbone ou mieux dans la benzine.

Si l'on fait arriver un courant d'acide iodhydrique desséché sur l'iodure de calcium et bien débarrassé d'iode (au moyen du phosphore rouge), dans du protochlorure de soufre redistillé, exempt de chlore libre et dilué dans la benzine cristallisable, on opérant autant que possible à l'abri de la lumière directe, on obtient aussitôt une rapide décomposition, avec départ d'acide chlorhydrique; la réaction ne tarde pas à devenir totale, il ne reste plus qu'un corps cristallisé ne contenant plus trace de chlore et qui correspond à S^4I^2 . On a donc eu la transformation suivante :



D'ailleurs, cette réaction pouvait être prévue *a priori*, puisque les deux corps S^4Cl^2 et S^4I^2 sont formés avec des quantités de chaleur telles que, d'après M. Ogier,



Or on sait que HI est formé avec absorption de $-0,8^{\text{cal}}$ et HCl avec dégagement de 22^{cal} .

La réaction aura donc lieu avec dégagement de $30^{\text{cal}}, 8$. Le composé obtenu jouit des mêmes propriétés que l'iodure de soufre obtenu par double décomposition. Il est peu stable et assez facilement décomposable par les dissolvants.

Comme nous avons vu que les autres chlorures de soufre ne peuvent guère être considérés, à l'état de liberté tout au moins, que comme des mélanges de chlore et d'un

chlorure dissocié, ou même comme de simples dissolutions de chlore dans un chlorure, nous n'avons pu faire réagir l'acide iodhydrique sur ces composés, puisque le chlore libre déplace l'iode, en donnant un mélange d'iode et de chlorure d'iode.

En cherchant à étudier les haloïdes du soufre et l'ensemble de leurs réactions, nous avons été amené à envisager leurs combinaisons avec quelques métalloïdes.

Dans ce qui va suivre, nous allons exposer l'ensemble des recherches que nous avons faites sur quelques-unes des combinaisons possibles du chlore, du brome, de l'iode et du soufre avec les métalloïdes de la troisième famille, non compris l'azote, mais en y ajoutant l'antimoine qui, à bien des égards, peut être classé parmi les métalloïdes, et dont les composés offrent tant d'analogies avec ceux de l'arsenic.

Nous ne nous sommes d'ailleurs pas arrêté aux chlorosulfures et bromosulfures de phosphore, puisque ces composés sont bien déterminés, tandis qu'il n'en était pas de même des composés correspondants de l'antimoine et de l'arsenic.

Quant aux iodosulfures de phosphore, ils n'étaient pas connus; nous allons donc y passer directement.

IODOSULFURES DE PHOSPHORE.

On peut tenter de produire les iodosulfures en faisant réagir le soufre ou l'acide sulfhydrique sur un iodure, ou bien l'iode ou l'acide iodhydrique sur un sulfure, ou enfin un sulfure sur un iodure.

Nous avons cherché à utiliser quelques-unes de ces réactions sur les composés du phosphore, en étudiant de près les diverses phases qui se produisent et qui sont en général un peu complexes.

Nous remarquerons d'abord que les iodures et les sul-

fures de phosphore se forment par combinaison directe, soit par simple mélange, soit au moyen d'un dissolvant. De plus, l'emploi de l'acide iodhydrique est un moyen assez délicat par suite de la facile décomposition de ce corps par la chaleur, ou même par l'action de l'oxygène de l'air et de la lumière; nous avons donc été amené à faire réagir d'abord l'acide sulfhydrique sur les iodures de phosphore.

On connaissait un chlorosulfure de phosphore ⁽¹⁾, de la formule PhCl^3S^2 , le bromosulfure correspondant, ainsi que deux autres bromosulfures PhBr^2S^3 et PhBrS^4 , ces derniers obtenus par M. Michaelis ⁽²⁾. Les iodosulfures n'étaient pas connus.

Le biiodure de phosphore PhI^2 n'est pas attaqué par l'hydrogène sulfuré sec à la température ordinaire; même après un temps très prolongé, on ne constate pas d'altération sensible du produit.

Si l'on vient à chauffer vers 110° ou 120° , c'est-à-dire à une température peu supérieure au point de fusion du biiodure, on constate aussitôt un faible dégagement d'acide iodhydrique. La réaction est d'ailleurs très lente, et demande à être prolongée pendant 40 ou 50 heures, quand on opère sur quelques grammes de matière. De plus, il vaut mieux ne pas dépasser la température indiquée, pour éviter l'entraînement de l'iodure de phosphore, ou sa décomposition par la chaleur en iode et phosphore rouge, qui ne réagissent plus sur l'hydrogène sulfuré.

Quand il ne se dégage plus d'acide iodhydrique, on laisse refroidir dans le courant d'hydrogène sulfuré, puis on traite la matière fondue par le sulfure de carbone qui la dissout aisément. On filtre pour séparer une petite

⁽¹⁾ On a signalé en outre deux chlorosulfures de phosphore PhS^2Cl^2 et PhS^3Cl , mais leur existence est douteuse.

⁽²⁾ MICHAELIS, *Ann. der Chem. und Phys.*, t. CLXIV, p. 9.

quantité de produits insolubles, et, par évaporation de la liqueur filtrée dans un courant d'acide carbonique sec, on obtient des cristaux d'iodosulfure répondant à la formule $\text{Ph}^2\text{S}^3\text{I}$.

La réaction est la suivante



La matière insoluble dans le sulfure de carbone, qui reste sur le filtre, est constituée par des cristaux microscopiques de trisulfure de phosphore, probablement dus à la présence dans le biiodure d'un peu de triiodure de phosphore.

L'iodosulfure de phosphore $\text{Ph}^2\text{S}^3\text{I}$ se présente sous forme de prismes brillants assez volumineux, d'un jaune d'or, très biréfringents, à extinction très oblique par rapport à l'axe d'allongement, probablement tricliniques.

Ils sont inaltérables à l'air sec et altérés lentement par l'air humide, avec dégagement d'acide sulfhydrique.

Ils sont très solubles dans le sulfure de carbone, moins cependant que le sesquisulfure de phosphore; ils sont peu solubles dans la benzine, le chloroforme, encore moins solubles dans l'éther et l'alcool absolu.

Chauffés à l'air, ils fondent vers 106° en donnant un liquide visqueux, restant facilement en surfusion; vers 300° , ils s'enflamment en dégageant de l'iode, des fumées blanches d'anhydride phosphorique et de l'acide sulfureux.

Chauffés à 300° dans le vide, ils se décomposent en abandonnant de l'iode et se transformant en sesquisulfure de phosphore.

L'eau, à froid, n'a que peu d'action sur eux; à chaud, elle les décompose rapidement. Il en est de même des alcalis.

L'acide nitrique fumant attaque avec violence l'iodosulfure de phosphore : il y a explosion et dégagement de lumière.

L'analyse, conduite comme nous l'indiquons plus loin, nous a fourni les résultats suivants :

	Trouvé		Calculé pour Ph ³ S ³ I.
	I.	II.	
Phosphore.....	25,61	25,82	26,17
Soufre.....	20,03	19,85	20,25
Iode.....	54,04	53,44	53,58
	99,68	99,11	100,00

Étant donnée la constitution de ce composé, elle va nous servir à l'obtenir par des moyens plus rapides que celui indiqué au début.

Il suffit, par exemple, de dissoudre dans le sulfure de carbone les quantités de soufre, de phosphore et d'iode correspondant à la formule, évaporer et chauffer à 120°, dans un courant de gaz inerte; le mélange fondu est ensuite repris par le sulfure de carbone.

On n'a pas à craindre ici la réaction violente qui a lieu quand on chauffe ensemble, au-dessus de 100°, du soufre et du phosphore, parce qu'une partie de la chaleur de combinaison du phosphore a été employée à donner de l'iodure de phosphore, qui se forme dès la température ordinaire; le soufre réagit ensuite sur cet iodure, à une température supérieure à 100°, sans un dégagement de chaleur trop considérable.

Enfin, on obtient immédiatement le produit précédent, en faisant réagir l'iode sur le sesquisulfure de phosphore, dissous dans le sulfure de carbone. En opérant à équivalents égaux, on voit la solution d'iode se décolorer et, par simple évaporation, on obtient des cristaux d'iodosulfure.

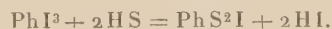
Après avoir étudié l'action de l'hydrogène sulfuré sur le biiodure de phosphore, nous allons examiner parallèlement son action sur le triiodure. On sait que ce composé, que l'on obtient facilement en évaporant à l'abri de

l'air, une solution de 1 équivalent de phosphore et 3 équivalents d'iode dans le sulfure de carbone, se présente sous forme de lames hexagonales confuses, d'un rouge très foncé, très solubles dans le sulfure de carbone.

Il fond vers 55°, se décompose à la température d'ébullition et est beaucoup plus altérable par l'air humide que le biiodure.

Il est par suite nécessaire, encore plus que pour le biiodure de phosphore, de ne faire réagir que de l'hydrogène sulfuré parfaitement sec et d'opérer à une température peu supérieure au point de fusion. L'acide sulfhydrique réagit d'abord lentement, mais on ne tarde pas à constater la présence d'acide iodhydrique parmi les gaz qui se dégagent. On peut alors élever progressivement la température, en évitant toutefois que l'atmosphère du ballon où se fait la réaction ne se colore par la présence d'iode mis en liberté, et en se maintenant au-dessous de 120°.

Après un certain temps de chauffe, et quand on constate que le dégagement d'acide iodhydrique a cessé, on laisse refroidir dans le courant de gaz, et l'on reprend ensuite par le sulfure de carbone. La solution évaporée abandonne des cristaux rouges, assez volumineux, d'un nouvel iodosulfure répondant à la formule PhS^2I , formé par la réaction suivante



Ce sont des prismes agissant assez vivement sur la lumière polarisée, mais très altérables à l'air en dégageant des fumées d'acide iodhydrique.

Ils sont plus solubles dans le sulfure de carbone que l'iodosulfure précédent, mais ils sont moins solubles que le triiodure.

Ils s'enflamment quand on les chauffe à l'air en dégageant des vapeurs d'iode et de l'acide sulfureux.

L'eau les attaque très rapidement en donnant du trisulfure de phosphore, de l'acide iodhydrique et de l'acide phosphoreux,



puis de l'hydrogène sulfuré résultant de la décomposition du sulfure par l'eau.

L'analyse a été conduite comme nous le verrons plus loin, et a donné les résultats suivants :

	Trouvé		Calculé pour PhS ² I.
	I.	II.	
Phosphore.....	16,21	16,18	16,32
Soufre	16,56	16,69	16,84
Iode	66,80	66,75	66,84
	99,57	99,62	100,00

En opérant la dissolution dans le sulfure de carbone, on remarque presque toujours un résidu insoluble, plus ou moins abondant, et qui dépend de la température à laquelle on opère. En effet, si l'on fait réagir l'hydrogène sulfuré pendant un grand nombre d'heures, en élevant la température progressivement jusqu'à 150°, on finit par éliminer presque tout l'iode, et l'on obtient un produit peu coloré, d'un blanc jaunâtre, insoluble dans le sulfure de carbone bouillant et formé de petits cristaux brûlant, quand on les chauffe à l'air, avec une flamme jaune et une épaisse fumée, sans dégager d'iode, qui ne sont autre chose que du trisulfure de phosphore, ainsi que le montrent l'analyse et l'étude de leurs propriétés.

	Trouvé		Calculé pour PhS ³ .
	I.	II.	
Phosphore.....	39,06	39,21	39,24
Soufre	60,51	60,38	60,76
	99,57	99,59	100,00

La réaction qui le produit est la suivante



On sait d'ailleurs que Sérullas ⁽¹⁾ avait découvert le trisulfure de phosphore, par l'action de l'hydrogène sulfuré sur le protochlorure de phosphore, mais qu'il ne l'avait pas analysé.

Nous venons de voir l'action de l'hydrogène sulfuré sur le triiodure de phosphore. Nous avons cherché quels sont les résultats que l'on obtiendrait en faisant réagir directement l'iode, le soufre et le phosphore, ou bien l'iodure de phosphore sur l'un des sulfures.

Après un grand nombre d'essais, voici les résultats auxquels nous sommes arrivé :

Quand on dissout dans le sulfure de carbone des quantités de phosphore, de soufre et d'iode correspondant à PhS^2I , et que l'on chauffe à l'abri de l'air, de manière à amener le mélange à fusion, après évaporation du dissolvant, on reproduit l'iodosulfure indiqué.

Le corps obtenu est bien un composé défini, et non un simple mélange, parce que, si l'on dissout de nouveau dans le sulfure de carbone la masse fondue, on obtient des cristallisations successives de l'iodosulfure PhS^2I , jusqu'à la fin.

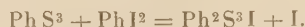
Il en est de même quand on fait réagir 1 équivalent de trisulfure de phosphore sur 1 équivalent de triiodure,



Le trisulfure de phosphore étant insoluble dans le sulfure de carbone, par simple fusion avec l'iodure, il se transforme en iodosulfure et devient soluble. Mais il faut opérer avec précaution, dans une atmosphère de gaz inerte, et surtout éviter l'action d'une température un peu trop

(¹) SÉRULLAS, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2^e série, t. XLII; 1829.

élevée qui décompose le triiodure de phosphore, en élimine de l'iode, et fait que l'on obtient seulement l'iodosulfure $\text{Ph}^2\text{S}^3\text{I}$ par l'action du biiodure sur le trisulfure :



Cette réaction est assez délicate et peut facilement donner un résultat différent de celui que l'on en attend.

On peut encore obtenir le même composé par l'action de l'iode sur le trisulfure de phosphore. On constate alors que ce trisulfure devient soluble dans le sulfure de carbone, et l'on a un mélange d'iodosulfure et d'iodure de phosphore



Une partie du soufre est mise en liberté, ou bien il se fait un iodure de soufre



Enfin, on peut encore obtenir un troisième iodosulfure, non plus par l'action de l'hydrogène sulfuré, mais en faisant réagir le triiodure de phosphore en excès sur le trisulfure.

Ce sont des cristaux rouge foncé, très solubles dans le sulfure de carbone, très altérables à l'air, et répondant à la formule PhSI^2 .

Ils sont obtenus par la réaction suivante :



Ils sont cependant un peu moins solubles que le triiodure, ce qui permet de les séparer.

Nous ajouterons cependant que cet iodosulfure ne nous paraît pas très stable, et qu'il se décompose facilement, quand on l'a fait cristalliser, en donnant du trisulfure et du triiodure



Il semble se conserver mieux en solution.

On pourrait supposer qu'il est formé d'un mélange de 1 équivalent de PhS^2I et 1 équivalent de PhI^3 , tel que



mais nous ferons remarquer qu'il serait encore facile de séparer par cristallisation dans le sulfure de carbone le corps PhS^2I , qui est notablement moins soluble que PhI^3 .

Voici les résultats fournis par l'analyse :

	Trouvé.		Calculé pour PhSI^2 .
	I.	II.	
Phosphore.....	11,47	11,08	11,33
Soufre.....	5,56	5,70	5,84
Iode.....	92,41	92,36	92,83
	99,44	99,14	100,00

En résumé, on peut obtenir les trois iodosulfures de phosphore $\text{Ph}^2\text{S}^3\text{I}$, PhS^2I et PhSI^2 de la façon suivante :

Les deux premiers, soit par l'action ménagée de l'acide sulphydrique sec sur les iodures de phosphore, soit le premier par l'action de l'iode sur le sesquisulfure de phosphore; le deuxième par l'action de l'iode sur le trisulfure de phosphore, ou par l'action réciproque de 2 molécules de sulfure sur 1 de triiodure.

Enfin le troisième iodosulfure s'obtient par l'action de 2 molécules d'iode sur 1 de trisulfure.

Remarquons que l'iode a une tendance à déplacer le soufre dans les sulfures de phosphore, bien que le trisulfure de phosphore, en particulier, se forme avec un très grand dégagement de chaleur, qui nécessite certaines précautions dans sa préparation; cette quantité de chaleur, qui n'a pas encore été mesurée, doit être inférieure à celles des iodures de phosphore, qui sont de 20^{cal} et 27^{cal} d'après M. Ogier. Cependant le déplacement n'est jamais

total dans le cas du phosphore, tandis que nous verrons qu'il n'en est pas de même pour l'arsenic.

Analyse. — L'analyse des composés qui précèdent a été exécutée de la façon suivante : la matière pesée dans un tube mince taré a été introduite dans un tube de verre contenant de l'acide nitrique fumant et un excès de nitrate d'argent. Le tube était ensuite fermé à la lampe, puis on brisait par une secousse le tube mince contenant la matière; il était nécessaire d'opérer ainsi, à cause de la réaction violente qu'exerce l'acide nitrique fumant sur la plupart de ces composés; il y a projection de matière et d'acide et quelquefois inflammation : en opérant même au fond d'un tube ouvert, on peut avoir des pertes considérables en iode.

Le tube était ensuite chauffé à 100° , et quelquefois même, comme nous le verrons plus loin, jusqu'à 130° , pour achever l'attaque, puis ouvert après refroidissement complet. L'iode était transformé en iodure d'argent, le soufre et le phosphore en acides sulfurique et phosphorique. On reprenait par l'eau le contenu du tube, puis on l'évaporait presque à sec au bain-marie, pour chasser l'excès d'acide nitrique. On traitait ensuite par l'eau bouillante et l'on filtrait : l'iode restait sur le filtre à l'état d'iodure d'argent. Dans la liqueur filtrée, on enlevait l'argent en excès par l'acide chlorhydrique, puis on dosait l'acide sulfurique à l'état de sulfate de baryte. Il ne restait donc plus qu'à précipiter l'acide phosphorique à l'état de phosphate ammoniaco-magnésien par la liqueur magnésienne, après toutefois s'être débarrassé de l'excès de baryte par l'acide sulfurique dilué.

Nous emploierons, par la suite, constamment cette méthode de Carius, d'attaque en tube scellé, pour doser à la fois l'iode ou le chlore et le soufre avec un autre métal-loïde.

Dans le cas actuel, elle nous a fourni de bons résultats,

à condition d'opérer toujours dans les mêmes conditions, et surtout d'éliminer, par évaporation ménagée, l'acide nitrique en excès qui dissout toujours un peu d'iodure d'argent.

CHLOROSULFURES D'ARSENIC.

On ne connaissait encore qu'un chlorosulfure d'arsenic $2\text{AsCl}_3 + 3\text{S}^2\text{Cl}_2$, obtenu par Rose en faisant passer un courant de chlore sur de l'orpiment; aussi avons-nous cherché si les réactions qui permettent d'obtenir le chlorosulfure de phosphore pouvaient donner quelques résultats avec l'arsenic.

On sait que le chlorosulfure de phosphore PhS^2Cl_3 a été préparé par plusieurs méthodes différentes : Sérullas ⁽¹⁾ l'a obtenu, le premier, par l'action de l'hydrogène sulfuré sec sur le perchlorure de phosphore légèrement chauffé; ensuite Henry ⁽²⁾ l'avait vu se former par l'action du soufre sur le protochlorure vers 130° , et Baudrimont ⁽³⁾, par la réaction du sulfure d'antimoine sur le perchlorure. Wœhler ⁽⁴⁾, de son côté, faisait réagir le phosphore sur le chlorure de soufre et Thorpe ⁽⁵⁾ mélangeait le chlorure et le pentasulfure de phosphore à 130° .

Nous avons essayé chacune de ces réactions sur les composés de l'arsenic, et nous avons pu constater que trois d'entre elles ne donnent aucun résultat.

Ainsi le soufre se dissout à chaud dans le chlorure d'arsenic et cristallise par refroidissement, sans altération.

(¹) SÉRULLAS, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 2^e série, t. XLII, p. 25; 1829.

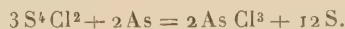
(²) L. HENRY, *Bull. de la Soc. chim.*, t. XIII, p. 495; 1870.

(³) BAUDRIMONT, *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. LIII, p. 418 et 517; 1861.

(⁴) WÖHLER, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. XLIV, p. 56; 1855.

(⁵) THORPE, *Bull. de la Soc. chim.*, t. XVI, p. 234; 1871.

Quant à l'arsenic, il est énergiquement attaqué par le chlorure de soufre, même dilué dans la benzine cristallisable ou le sulfure de carbone, et la liqueur, qui s'échauffe considérablement si l'on agit sans précaution, devient limpide, mais par refroidissement il cristallise du soufre, et il reste du chlorure d'arsenic



C'est d'ailleurs un procédé de préparation du chlorure d'arsenic indiqué par Chevrier (¹).

Nous avons donc été amené à étudier l'action de l'acide sulfhydrique sur le chlorure d'arsenic. Si l'on fait arriver un courant d'hydrogène sulfuré, bien desséché, sur le chlorure d'arsenic, on ne constate d'abord aucun changement, tandis qu'en présence de la moindre trace d'humidité la précipitation est immédiate; cependant, au bout de quelques instants, on voit se former d'abord un léger précipité jaune, semblable au sulfure d'arsenic, qui va en augmentant, pendant qu'il se fait un abondant dégagement d'acide chlorhydrique.

Si l'on fait passer le courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à cessation de dégagement d'acide chlorhydrique, le produit jaune obtenu, étant lavé au sulfure de carbone sec pour le débarrasser des petites quantités de chlorure d'arsenic qu'il peut encore contenir, se présente sous forme d'une poudre grenue, cristalline, agissant faiblement sur la lumière polarisée, et mêlée de matière amorphe, dont la quantité varie suivant les conditions de l'expérience et la vitesse du courant d'hydrogène sulfuré et dont on peut d'ailleurs se débarrasser par lévigation rapide dans le sulfure de carbone.

Nous avons pu séparer ainsi notre matière en trois

(¹) CHEVRIER, *Comptes rendus des séances de l'Académie des sciences*, t. LXIII, p. 1003.

parties, l'une entièrement cristalline, une autre à peu près complètement amorphe et la troisième intermédiaire.

Les deux portions extrêmes, étudiées séparément, nous ont présenté même composition, et correspondent à un chlorosulfure d'arsenic de la formule $\text{As}^2\text{S}^5\text{Cl}$ ou AsS^3 , AsS^2Cl .

Voici les résultats fournis par l'analyse :

	Trouvé		Calculé pour $\text{As}^2\text{S}^5\text{Cl}$.
	I.	II.	
Arsenic	56,45	56,37	56,59
Soufre	30,01	29,90	30,18
Chlore	13,06	13,02	13,23
	99,52	99,29	100,00

Ce chlorosulfure est lentement altérable par l'eau bouillante qui le transforme en chlorure d'arsenic et sulfure d'arsenic amorphe, lequel ne tarde pas à se décomposer à son tour en hydrogène sulfuré et acide arsénieux; il est insoluble dans le sulfure de carbone et soluble dans l'ammoniaque et les carbonates alcalins. Il fond vers 120° et se volatilise, à l'abri de l'air, vers 300° , en se décomposant en chlorure et sulfure d'arsenic.

Si l'hydrogène sulfuré employé dans la préparation précédente n'est pas bien sec, la décomposition devient totale, et l'on n'obtient plus que du sulfure. De même, si, au lieu d'opérer à la température ordinaire, on vient à chauffer, la décomposition est encore totale au bout d'un temps plus ou moins long, avec formation probable de produits intermédiaires que nous n'avons pas réussi à isoler.

Notons aussi que l'acide sulfhydrique doit être exempt autant que possible d'hydrogène libre, qui réagirait à chaud sur le chlorure d'arsenic pour le réduire. Aussi vaut-il mieux le préparer par le sulfure d'antimoine.

Nous avons encore obtenu des chlorosulfures d'arsenic en faisant réagir le chlorure sur le sulfure d'arsenic. Le sulfure d'arsenic précipité se dissout à chaud dans le chlorure et se dépose par refroidissement presque en totalité; c'est à peine si l'on constate la présence d'une petite quantité de soufre dans le liquide surnageant; mais, si l'on opère en tube scellé, en chauffant, par exemple, une partie de sulfure d'arsenic AsS^3 avec 10 parties de chlorure vers 150° , pendant quelques heures, la dissolution s'effectue, la liqueur devient limpide, en conservant une teinte à peine jaunâtre, et par refroidissement lent il se fait un dépôt jaune, semblable au sulfure d'arsenic.

On ouvre le tube après refroidissement complet, on décante le liquide surnageant, puis on lave le résidu avec du sulfure de carbone sec pour éliminer le chlorure d'arsenic qui l'imprègne, et l'on isole ainsi des cristaux microscopiques d'un nouveau chlorosulfure d'arsenic répondant à la formule $\text{AsS}^2 \text{Cl}$, assez facilement fusible et volatil à l'abri de l'air.

L'analyse a fourni les résultats suivants :

	Trouvé		Calculé pour $\text{AsS}^2 \text{Cl}$.
	I.	II.	
Arsenic	52,56	52,44	52,82
Soufre	22,18	22,39	22,53
Chlore	24,45	24,51	24,65
	99,19	99,34	100,00

Ce chlorosulfure se présente en paillettes altérables par l'eau et par les solutions alcalines. Il est soluble, comme le précédent, dans les carbonates alcalins et l'ammoniaque.

En augmentant la proportion de sulfure d'arsenic, on obtient toujours des produits jaunes dont l'aspect ne diffère pas sensiblement du chlorosulfure qui précède, mais

les résultats donnés par l'analyse ne sont plus concordants, ce qui donne à penser que l'on a affaire à des mélanges. Aussi avons-nous fait une série de tâtonnements, pour voir si l'on n'arriverait pas à reproduire un autre chlorosulfure plus sulfuré.

Nous avons trouvé que, si l'on augmente la proportion de sulfure d'arsenic, de façon à employer 1 partie de sulfure pour 5 de chlorure, il faut alors porter la température aux environs de 180° , et la maintenir pendant longtemps pour obtenir une dissolution totale. Après vingt-quatre heures de chauffe et refroidissement lent, on obtient de petits cristaux, jaune clair, du chlorosulfure $\text{As}_2\text{S}_5\text{Cl}$ préparé en premier lieu.

L'analyse donne souvent, pour ce dernier produit, des nombres un peu trop forts pour le chlore, et trop faibles pour le soufre, et il est nécessaire d'opérer au maximum de saturation pour avoir ce chlorosulfure; dans le cas contraire, on obtient des produits intermédiaires qui sont probablement des mélanges des deux chlorosulfures.

Ces deux chlorosulfures disparaissent quand on les chauffe, en dégageant de l'acide sulfureux et des fumées blanches d'anhydride arsénieux. Ils sont très attaquables par l'acide nitrique concentré, et peu attaqués par l'acide chlorhydrique.

Analyse. — L'analyse a été conduite, comme celle des iodosulfures de phosphore, en attaquant la matière en tube scellé, suivant la méthode de Carius, par l'acide nitrique fumant et le nitrate d'argent, en prenant toutefois la précaution, pour empêcher les pertes de chlore au moment de la réaction énergique de l'acide nitrique, d'enfermer la substance dans une ampoule, comme nous l'avons déjà indiqué. Après quelques heures de chauffe à 100° , la matière étant entièrement attaquée, on chassait l'excès d'acide azotique et l'on dosait le chlore et le soufre

comme précédemment; dans la liqueur filtrée, l'arsenic était précipité par la liqueur magnésienne.

Une autre méthode, que nous avons aussi employée, consistait à décomposer la matière par fusion avec un mélange de carbonate et d'azotate alcalins, reprendre ensuite par l'eau acidulée et doser dans la liqueur le chlore, le soufre et l'arsenic, comme nous l'avons décrit plus haut.

Ce procédé est d'une application commode surtout dans le cas des composés de l'antimoine, ainsi que nous le verrons plus tard.

Nous devons remarquer que nous n'avons obtenu avec l'arsenic aucun produit correspondant au chlorosulfure de phosphore PhS^2Cl^3 , et qu'il semble que le chlorure d'arsenic fixe très difficilement un ou plusieurs équivalents de soufre ou d'autres métalloïdes.

Les quelques tentatives que nous avons essayées avec le pentasulfure d'arsenic nous ont fourni les mêmes produits que ceux obtenus avec le trisulfure, mais généralement mêlés avec du soufre que le sulfure de carbone enlevait facilement.

CHLOROSULFURES D'ANTIMOINE.

A côté du phosphore et de l'arsenic, nous avons tenté quelques essais sur l'antimoine qui leur ressemble par tant de points. Outre le chlorosulfure de Rose, SbCl^5 , 3SCl^2 , dont nous avons déjà parlé, on connaissait déjà trois chlorosulfures d'antimoine, préparés par Cloëz et par R. Schneider. Cloëz (¹), en faisant agir l'hydrogène sulfuré à froid sur le pentachlorure d'antimoine, avait obtenu le chlorosulfure SbS^2Cl^3 , correspondant au chlorosulfure de phosphore, en petits cristaux blancs, bril-

(¹) CLOEZ, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3^e série, t. XXX, p. 274.

lants, facilement fusibles et décomposables en soufre et trichlorure d'antimoine.

L'action du chlorure d'antimoine fondu sur le sulfure a été étudiée par R. Schneider (¹), qui a constaté que le chlorure d'antimoine bouillant dissout le sulfure finement pulvérisé, sans dégagement d'hydrogène sulfuré. Par refroidissement, il se produit une masse cristalline jaune, formée de prismes rhomboïdaux surmontés d'un pointement, auxquels l'auteur attribue une composition répondant à la formule SbS^2Cl , 7SbCl^3 . Ce composé traité par l'eau donne une poudre jaune clair; l'alcool absolu le transforme en une poudre rouge orangé, correspondant à SbS^2Cl , 3SbS^3 , d'après Schneider.

Soumis à l'action de la chaleur, ce chlorosulfure se décompose: le chlorure d'antimoine se volatilise, le sulfure reste. L'acide chlorhydrique en solution concentrée l'attaque en dissolvant le chlorure et laissant le sulfure d'antimoine.

L'action de l'hydrogène sulfuré sec sur le trichlorure d'antimoine est très lente à la température ordinaire. Mais si l'on maintient le chlorure d'antimoine fondu, sans dépasser sensiblement la température de fusion, on ne tarde pas à voir la surface du liquide se colorer d'une teinte foncée, et si l'on maintient pendant quelque temps le courant de gaz, en ayant soin de s'arrêter avant que tout le chlorure ne soit décomposé, on obtient des aiguilles rouge brun, du chlorosulfure SbS^2Cl , que l'on isole facilement de l'excès de chlorure par leur insolubilité dans le sulfure de carbone bouillant.

Ce sont des prismes transparents, agissant sur la lumière polarisée, à extinctions longitudinales, facilement fusibles et attaquables par les acides.

(¹) R. SCHNEIDER, *Ann. de Pogg.*, t. CVIII, p. 407.

L'analyse a donné les nombres suivants :

	Trouvé.		Calculé pour SbS^2Cl .
	I.	II.	
Antimoine.....	64,38	64,17	64,55
Soufre.....	16,86	16,71	16,93
Chlore.....	18,41	18,20	18,52
	99,65	99,08	100,00

Si, dans l'expérience précédente, on continue à faire passer le courant d'hydrogène sulfuré jusqu'à décomposition complète du chlorure et cessation de dégagement d'acide chlorhydrique, on obtient alors le chlorosulfure $\text{Sb}^2\text{S}^5\text{Cl}$ ou SbS^3 , SbS^2Cl , analogue au composé correspondant de l'arsenic. Ce sont de petits prismes à peine transparents et très attaquables par les acides.

	Trouvé.		Calculé pour $\text{Sb}^2\text{S}^5\text{Cl}$.
	I.	II.	
Antimoine.....	67,58	68,14	67,98
Soufre.....	22,03	21,96	22,28
Chlore.....	9,41	9,28	9,74
	99,02	99,38	100,00

Si maintenant on vient à élever davantage la température, la décomposition reprend et devient complète, et l'on n'obtient plus alors que du sulfure d'antimoine, ainsi que plusieurs observateurs l'ont déjà constaté, entre autres Durocher et M. Ad. Carnot.

Analyse. — L'analyse des composés de l'antimoine a été conduite de deux façons différentes.

La première méthode, analogue à celle employée pour les composés du phosphore et de l'arsenic, consiste en une attaque en tube scellé par l'acide nitrique fumant et le nitrate d'argent. Il est nécessaire que le produit soit

finement pulvérisé pour que l'attaque soit complète, parce qu'il se forme de l'acide antimonique, insoluble dans l'acide nitrique et qui englobe la matière à attaquer.

L'attaque est d'ailleurs assez longue : on peut l'activer en chauffant au-dessus de 100° , vers 120° - 130° . Après quelques heures de chauffe, la matière paraissant bien homogène et d'un blanc jaunâtre, on laisse refroidir, puis on évapore au bain-marie le contenu du tube, pour chasser la plus grande partie de l'acide azotique; on reprend par l'eau bouillante et l'on filtre. La matière insoluble est composée de chlorure d'argent et d'acide antimonique, retenant un peu d'argent.

Dans la liqueur filtrée, on dose l'acide sulfurique par la baryte, après avoir enlevé l'excès d'argent par l'acide chlorhydrique. Il reste encore dans cette liqueur filtrée un peu d'antimoine que l'on précipite par un courant d'hydrogène sulfuré, et que l'on réunit à l'antimoine séparé de l'argent, comme nous allons dire.

Pour séparer l'acide antimonique du chlorure d'argent, on traite le mélange humide des deux corps par de la limaille de zinc bien pur et exempt d'arsenic et de plomb. On humecte de quelques gouttes d'eau, on ajoute au besoin quelques gouttes d'acide acétique, et au bout de fort peu de temps, surtout en s'aidant d'une douce chaleur, la réduction est totale.

On attend quelques heures, pour plus de sûreté, en agitant de temps en temps. On a alors un mélange d'antimoine et d'argent réduits, de zinc en excès et du chlorure de zinc. On épuise par l'eau bouillante qui enlève l'iodure de zinc, on filtre et, dans la liqueur, on dose l'iode par le nitrate d'argent.

Cette liqueur ne contient d'ailleurs, ainsi que nous nous en sommes assuré, ni antimoine, ni acide sulfurique.

Pour séparer ensuite l'antimoine, l'argent et le zinc, on

traite le mélange, d'abord par l'acide nitrique étendu qui dissout le zinc et l'argent, on décante, et l'on traite le résidu par l'acide nitrique fumant, en évaporant presque à sec au bain-marie, pour transformer l'antimoine en acide antimonique. On épuise par l'eau chaude ce résidu, il reste sur le filtre de l'acide antimonique. Dans la liqueur filtrée, on sépare l'argent, puis on traite par l'hydrogène sulfuré pour précipiter de petites quantités d'antimoine qui ont pu se dissoudre.

On peut, d'ailleurs, constater que la quantité d'argent précipité correspond au poids de chlore trouvé.

Pour doser l'antimoine dont une partie est à l'état d'acide antimonique et une autre partie, en général très faible, à l'état de sulfure, le plus simple est de dissoudre l'acide antimonique dans l'acide chlorhydrique concentré, puis d'étendre d'eau et de précipiter par l'hydrogène sulfuré. On réunit ensuite les précipités de sulfure d'antimoine sur le même filtre, on les lave à l'eau bouillante avec les précautions ordinaires, et on les transforme en acide antimonieux par l'acide azotique, suivant la méthode de Bunsen. Comme il est assez difficile de détruire complètement le filtre par l'acide azotique, même fumant, et qu'une trace de charbon entraîne des pertes en antimoine pendant la calcination, le plus simple est de dissoudre, sur le filtre, tout le sulfure d'antimoine dans le sulphydrate d'ammoniaque, puis d'évaporer à sec au bain-marie dans un creuset de porcelaine, de traiter d'abord par l'acide azotique étendu, puis par l'acide concentré à plusieurs reprises, en évaporant chaque fois à siccité, et enfin calciner au rouge.

Nous avons essayé ce procédé en l'appliquant à l'analyse du sulfure d'antimoine, puis de mélanges en proportions connues de sulfure et de chlorure ou d'iodure d'antimoine, et nous avons eu des résultats très concordants.

On peut employer d'autres méthodes pour contrôler la

précédente : d'abord, il est toujours facile de déterminer directement le poids de l'antimoine à l'état d'acide antimonieux, en traitant la matière par l'acide nitrique à plusieurs reprises ; le soufre et le chlore sont éliminés, et l'on termine par une calcination à l'air.

On dose les autres substances en chauffant la matière dans un creuset de porcelaine, avec un mélange de carbonate et de nitrate de soude. Il se fait du chlorure et du sulfate de sodium, et il reste un résidu, insoluble dans l'eau, d'antimoniate de soude. Dans la liqueur filtrée, on dose successivement l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique. Il reste dans la liqueur un peu d'antimoine que l'on peut joindre à la solution d'antimoniate de soude dans l'acide chlorhydrique et précipiter par l'hydrogène sulfuré, comme nous l'avons indiqué plus haut.

BROMOSULFURES D'ARSENIC.

Quand on maintient le bromure d'arsenic, simplement fondu à la température de 20° environ, dans un courant d'hydrogène sulfuré sec, il ne se produit aucune réaction, même après un temps très prolongé.

Si l'on élève la température aux environs de 150°, il se dégage de l'acide bromhydrique, mais la réaction n'en est pas moins très lente, et le rendement faible. Après quelques heures, on arrête l'opération, on laisse refroidir dans un courant d'hydrogène sulfuré, et on traite le résidu par le sulfure de carbone sec.

Le bromure d'arsenic, qui a pris une teinte un peu foncée, se dissout dans le sulfure de carbone, et il reste une masse insoluble, jaune foncé, mêlée de petits grains cristallins, plus denses, que l'on sépare assez aisément.

Nous nous trouvons, comme dans le cas du chlorure, en présence de matière amorphe empâtant une partie cristalline.

L'analyse du produit conduit à la formule AsS^2Br , bien que cependant la quantité de soufre trouvée ait toujours été un peu trop forte.

	Trouvé.		Calculé pour AsS^2Br .
	I.	II.	
Arsenic	40,21	39,76	40,11
Soufre	17,66	17,80	17,11
Brome	42,03	42,10	42,78
	<u>99,90</u>	<u>99,66</u>	100,00

On voit donc que nous n'obtenons pas ici le même produit que dans le cas du chlorure d'arsenic.

Notons, en outre, que la réaction est beaucoup plus lente, et le rendement plus faible, ce qui peut s'expliquer parce que la quantité de chaleur due à la formation de l'acide bromhydrique est beaucoup moindre que celle qui résulte de la formation de l'acide chlorhydrique.

Le bromure d'arsenic dissout le sulfure précipité, avec l'aide de la chaleur. La solution limpide laisse ensuite déposer par refroidissement un précipité jaune rougeâtre, à peine cristallin, de bromosulfure d'arsenic.

C'est le bromosulfure $\text{As}^2\text{S}^5\text{Br}$, ou $\text{AsS}^3, \text{AsS}^2\text{Br}$, ainsi que le montre l'analyse suivante :

	Trouvé.		Calculé pour $\text{As}^2\text{S}^5\text{Br}$.
	I.	II.	
Arsenic	48,21	48,04	48,40
Soufre	26,31	26,28	25,80
Brome	25,16	25,19	25,80
	<u>99,68</u>	<u>99,51</u>	100,00

Nous n'avons pu obtenir par dissolution de sulfure d'arsenic dans le bromure, le premier bromosulfure. Si l'on met une quantité insuffisante de sulfure d'arsenic, par refroidissement il ne se dépose que du sulfure; on est par

suite obligé d'employer une quantité assez considérable de sulfure et de maintenir la température pendant longtemps aux environs de 220° .

Analyse. — L'analyse des bromosulfures d'arsenic a été conduite de la même façon que celle des chlorosulfures, au moyen de l'attaque, en tube scellé, par l'acide nitrique en présence de nitrate d'argent.

BROMOSULFURES D'ANTIMOINE.

L'hydrogène sulfuré ne réagit pas sur le bromure d'antimoine, à la température ordinaire. Mais, en aidant la réaction au moyen de la chaleur, la transformation est aussi nette qu'avec le chlorure d'antimoine. Le bromure fondu ne tarde pas à prendre une teinte rouge brun; il s'en volatilise une grande partie, et après un temps suffisant, en ayant soin de s'arrêter avant la décomposition totale, on obtient de petits cristaux, peu transparents, du bromosulfure SbS^2Br , insoluble dans le sulfure de carbone, comme le chlorosulfure correspondant.

L'analyse conduit aux résultats suivants :

	Trouvé.		Calculé pour SbS^2Br .
	I.	II.	
Antimoine.....	51,98	51,76	52,14
Soufre.....	13,58	13,80	13,67
Brome.....	34,02	33,75	34,19
	99,58	99,31	100,00

Si l'on continue l'action de l'hydrogène sulfuré, en élevant la température, on ne tarde pas à volatiliser tout le bromure, et il ne reste plus au fond du vase que des cristaux de sulfure d'antimoine, contenant seulement des traces de brome.

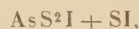
Nous n'avons pas pu nous arrêter au terme de passage du composé $\text{Sb}^2\text{S}^3\text{Br}$, qui était très net dans le cas du chlorure d'antimoine.

IODOSULFURES D'ARSENIC.

On connaissait déjà deux iodosulfures d'arsenic, obtenus par R. Schneider ⁽¹⁾ en fondant un mélange intime de réalgar et d'iode ou d'orpiment et d'iode.

Le premier a pour formule AsS^2I et est une masse vitreuse, rouge rubis, fusible un peu au-dessus de 100° , décomposable à température plus élevée; insoluble dans l'alcool, l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme, et soluble dans la potasse et l'ammoniaque.

L'autre, auquel Schneider attribue la formule



est une masse écarlate, assez soluble dans le sulfure de carbone bouillant, qui l'abandonne par refroidissement sous forme de cristaux.

Nous avons cherché à préparer quelques-uns de ces corps par les méthodes qui nous avaient permis d'obtenir les chlorosulfures.

A froid, l'hydrogène sulfuré sec ne réagit pas sur l'iodure d'arsenic; mais, si l'on chauffe vers 200° , une partie de l'iodure d'arsenic se volatilise lentement et est entraînée par le courant gazeux, tandis qu'une autre partie est attaquée et transformée en iodosulfure cristallisé, qui reste à la partie inférieure du ballon où se fait la réaction. Le produit obtenu, moins soluble dans le sulfure de carbone que l'iodure, répond à la formule $\text{As}^2\text{S}^3\text{I}$ ou AsS^3 , AsS^2I .

(1) R. SCHNEIDER, *Journal für prakt Chemie*, 2^e série, t. XXIII, p. 486.

L'analyse de ce composé a fourni les nombres qui suivent :

	Trouvé.		Calculé pour $\text{As}^2\text{S}^2\text{I}$.
	I.	II.	
Arsenic.....	41,85	41,70	42,02
Soufre.....	22,18	22,30	22,41
Iode	35,06	35,32	35,57
	99,09	99,32	100,00

Ce sont de petits prismes, groupés confusément, peu altérables à l'air. Ils sont détruits par la chaleur avec dégagement d'iode, d'acide sulfureux et de fumées blanches d'acide arsénieux.

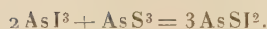
Par l'action ménagée de l'acide sulfhydrique, même sur un excès d'iodure, nous n'avons pu obtenir d'autre produit, entre autres le composé AsS^2I que nous avons en vue, parce qu'il est nécessaire de chauffer assez fortement pour déterminer l'action de l'acide sulfhydrique, et dans ces conditions la décomposition est poussée jusqu'à un terme assez élevé.

De même, quand on poursuit plus loin l'action de l'hydrogène sulfuré, on n'obtient plus que du sulfure d'arsenic, insoluble dans le sulfure de carbone.

On peut cependant encore obtenir un autre iodosulfure de formule AsSI^2 , en faisant réagir l'iodure d'arsenic sur le sulfure : en effet, si l'on maintient fondu pendant longtemps, à l'abri de l'air, un mélange de sulfure d'arsenic avec un excès d'iodure, on obtient, après refroidissement, une masse entièrement soluble dans le sulfure de carbone, et qui, par cristallisations successives dans ce dissolvant, abandonne d'abord de l'iodure d'arsenic, puis de petits cristaux aiguillés de l'iodosulfure AsSI^2 .

Ce sont de petits prismes rouges, transparents, plus solubles dans le sulfure de carbone que l'iodure d'arsenic, et qui peuvent être considérés comme formés par la réaction.

tion suivante



L'analyse de ce composé a fourni les résultats suivants :

	Trouvé		Calculé pour AsSI ² .
	I.	II.	
Arsenic.....	21,48	21,36	21,74
Soufre.....	4,49	4,71	4,63
Iode.....	73,26	73,32	73,63
	99,23	99,39	100,00

Si dans l'expérience précédente on emploie un excès de sulfure d'arsenic, on n'obtient plus que l'iodosulfure décrit par Schneider, AsS²I.



Il est aussi nécessaire de prolonger l'action de la chaleur pendant un temps suffisant : sans cela la combinaison est incomplète.

	Trouvé		Calculé pour AsS ² I.
	I.	II.	
Arsenic.....	31,76	31,68	32,05
Soufre.....	13,43	13,50	13,67
Iode.....	54,01	53,97	54,28
	99,20	99,15	100,00

Analyse. — L'analyse des iodosulfures d'arsenic a été conduite comme celle des chlorosulfures, que nous avons décrite précédemment, soit par une attaque par l'acide nitrique en tubes scellés, soit par la fusion en présence de carbonate de soude.

IODOSULFURES D'ANTIMOINE.

L'action de l'iode sur le sulfure d'antimoine a été étudiée par Henry et Garot ⁽¹⁾ et par R. Schneider ⁽²⁾.

Henry et Garot avaient obtenu un iodosulfure d'antimoine, en chauffant doucement dans une cornue, un mélange intime de sulfure d'antimoine pulvérisé et d'iode à parties égales. Ils obtinrent un résidu gris verdâtre, formé surtout de sulfure d'antimoine, mêlé d'un peu d'iodure et d'oxyde, et un produit volatil qui se présente soit en lames brillantes, translucides, d'un rouge coquelicot intense, soit en feuilles de fougères ou en aiguilles prismatiques.

Cet iodosulfure, auquel ils attribuaient la formule SbS^3I^3 , était facilement fusible et décomposable par l'alcool et l'éther avec dissolution d'iode, et précipitation d'une poudre jaune de sulfure hydraté très divisé.

Schneider, en opérant dans des conditions analogues, avait obtenu, outre l'iodure d'antimoine, l'iodosulfure SbS^2I , insoluble dans le sulfure de carbone.

Nous avons cherché à reproduire ces expériences, en faisant varier la proportion d'iode. Un mélange de parties égales d'iode et de sulfure d'antimoine précipité ne tarde pas à s'échauffer, et la réaction commence à la température ordinaire; on la complète en chauffant doucement. On obtient, après refroidissement complet, un culot rouge cinabre, formé d'aiguilles enchevêtrées de l'iodosulfure SbS^2I , retenant un peu d'iodure d'antimoine, que l'on enlève par le sulfure de carbone bouillant.

En augmentant la proportion d'iode, et prenant 2 parties d'iode pour 1 de sulfure, et plaçant le mélange intime dans un tube scellé vide d'air et chauffé seulement à la partie inférieure, on constate, après quelques heures, que

(1) HENRY et GAROT, *Journal de Pharm.*, t. X, p. 511.

(2) SCHNEIDER, *Ann. Pogg.*, t. CX, p. 147.

les produits qui ont distillé vers les parties froides du tube ont formé des dépôts distincts : à la partie supérieure, des cristaux d'iode sensiblement pur, puis quelques lamelles d'iodure d'antimoine, et un enchevêtrement de cristaux en feuilles de fongères, qui semblent être ceux obtenus par Henry et Garot; enfin, au fond du tube, un culot de sulfure d'antimoine fondu, surmonté de longues aiguilles de l'iodosulfure SbS^2I , tapissant les parois du tube.

La partie intermédiaire, séparée mécaniquement de l'iodure d'antimoine aussi exactement que possible, nous a donné un iodosulfure répondant à la formule SbS^2I^3 , soluble dans le sulfure de carbone sec, et cristallisant à l'abri de l'air, mais très facilement décomposable, sous l'influence de l'air humide, en iodure d'antimoine et soufre



Nous avons d'ailleurs obtenu le même produit par l'action, à la température ordinaire, de l'acide iodhydrique sec sur le chlorosulfure SbS^2Cl^3 .

La réaction a lieu à la température ordinaire, et il est nécessaire d'opérer avec certaines précautions, pour ne pas avoir de décomposition de l'acide iodhydrique avec dépôt d'iode.

On ne tarde pas à voir les cristaux blancs de chlorosulfure changer de teinte, et devenir d'un rouge foncé. Au microscope, la matière est généralement homogène; quelquefois cependant, si le courant de gaz acide iodhydrique n'a pas été mené avec une lenteur suffisante, et s'il y a eu un échauffement partiel, on a de l'iode mêlé au produit.

Henry et Garot avaient encore obtenu leur iodosulfure par d'autres procédés :

1° En mêlant avec soin 9 parties de soufre, 68 d'iode, 26 d'antimoine, puis sublimant à une légère chaleur;

2° En faisant un mélange d'iodure de soufre et d'antimoine dans la proportion de 3 et 1; dans ce cas, ils ont

eu des lamelles rouges mêlées de petits cristaux aiguillés de soufre, très distincts et faciles à séparer.

3° Enfin, en faisant passer des vapeurs d'iode et de soufre sur de l'antimoine chauffé au rouge sombre dans un tube.

Nous avons cherché à reproduire ces expériences, et nous n'avons guère eu que des mélanges d'iode, de soufre, d'iodure d'antimoine, d'iodosulfure SbS^2I et probablement aussi de SbS^2I^3 , difficile à séparer des autres corps formés en même temps.

D'ailleurs, de l'avis même des auteurs, ces procédés sont moins commodes que le premier.

Voici les chiffres fournis par l'analyse :

	Trouvé		Calculé pour SbS^2I^3 .
	I.	II.	
Antimoine.....	22,66	22,58	22,80
Soufre	5,90	6,17	5,98
Iode.....	71,01	70,94	71,22
	99,57	99,69	100,00

Et pour l'iodosulfure en aiguilles insolubles ⁽¹⁾ :

	Trouvé		Calculé pour SbS^2I .
	I.	II.	
Antimoine.....	43,21	43,11	43,42
Soufre	11,26	11,17	11,38
Iode.....	45,03	44,96	45,20
	99,50	99,24	100,00

L'hydrogène sulfuré sec réagit aisément sur l'iodure d'antimoine, aux environs de 150° ; la réaction est assez lente, mais très nette : l'iodure rouge se transforme en

⁽¹⁾ Cet iodosulfure avait encore été obtenu par Schneider, en dissolvant du sulfure d'antimoine dans de l'iodure de potassium fondu (*Ann. Pogg.*, CX, 147).

cristaux brun rougeâtre, insolubles dans le sulfure de carbone, de l'iodosulfure SbS^2I .

A température plus élevée, la décomposition est totale et l'on obtient du sulfure d'antimoine cristallisé.

CONCLUSIONS.

Dans les recherches qui précèdent, nous avons indiqué un nouveau procédé de préparation de l'iodure de soufre, et étudié quelques-unes des combinaisons que le soufre peut donner avec les chlorures, bromures et iodures de phosphore, d'arsenic et d'antimoine.

Les procédés généraux que nous avons employés peuvent se grouper de la façon suivante :

1° Nous avons pu obtenir par combinaison directe les iodosulfures de phosphore, $\text{Ph}^2\text{S}^3\text{I}$, PhS^2I et PhSI^2 , solubles dans le sulfure de carbone, cristallisant aisément et stables même en dissolution, sauf le dernier qui tend à se décomposer en iodure et sulfure de phosphore.

L'action des halogènes sur les sulfures se rattache à ce mode direct de préparation et permet d'obtenir les iodosulfures d'arsenic et d'antimoine, AsS^2I , AsS^3I^2 , SbS^2I et SbS^2I^3 .

Nous avons par suite été amené à étudier les déplacements réciproques du soufre et de l'iode dans leurs combinaisons avec l'antimoine et l'arsenic et nous avons observé que, dans certains cas, avec une proportion d'iode suffisante, l'élimination du soufre peut être totale.

2° En faisant réagir les sulfures sur les chlorures, bromures et iodures d'arsenic, nous avons obtenu les composés



dont les deux derniers sont seuls solubles dans le sulfure de carbone.

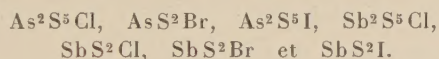
3° Enfin, l'action de l'hydrogène sulfuré sur les chlorures, bromures et iodures de ces métalloïdes a fait l'objet

d'une étude particulière : avec les iodures de phosphore, nous avons obtenu l'iodosulfure $\text{Ph}^2\text{S}^3\text{I}$ et le trisulfure PhS^3 , et nous avons constaté que la décomposition est plus rapide pour les chlorures d'arsenic et d'antimoine, que pour les bromures et les iodures correspondants.

On sait que l'hydrogène sulfuré réagit immédiatement sur les composés de l'arsenic et de l'antimoine, en présence d'un excès d'eau, grâce, ainsi que l'a montré M. Berthelot, à la chaleur de dissolution des hydracides formés. Nous avons montré que cette décomposition est au contraire singulièrement retardée, quand on opère en dehors de ce dissolvant.

On se trouve alors en présence de réactions endothermiques, et, sauf pour le chlorure d'arsenic, il n'y a pas de décomposition à la température ordinaire.

Mais, si l'on vient à faire intervenir l'action de la chaleur, l'état d'équilibre est changé, et le sens de la décomposition est déterminé par la formation de composés intermédiaires, parmi lesquels nous avons réussi à isoler les suivants :



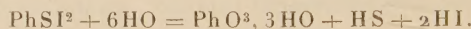
Nous avons pu les obtenir cristallisés, non sans difficultés, malgré leur insolubilité dans les dissolvants et leur altérabilité par l'eau. Quelques-uns d'entre eux avaient déjà été obtenus par d'autres procédés.

En résumé, nous avons préparé par les méthodes que nous venons d'énumérer les corps suivants qui n'avaient pas encore été isolés :

$\text{Ph}^2\text{S}^3\text{I}$	AsS^2Br
PhS^2I	$\text{As}^2\text{S}^5\text{I}$
PhSI^2	AsSI^2
$\text{As}^2\text{S}^5\text{Cl}$	$\text{Sb}^2\text{S}^5\text{Cl}$
AsS^2Cl	SbS^2Br
AsS^5Br	SbS^2I^3

Nous remarquerons, dans la liste des composés qui précèdent, que les iodosulfures de phosphore sont tous solubles dans le sulfure de carbone, brûlent facilement à l'air, et ont une grande tendance à se dédoubler sous l'influence de l'air humide en iodure soluble et sulfure insoluble.

De plus, il sont très altérables non seulement par les acides ou les alcalis, mais même par l'eau, en donnant les acides sulfhydrique, iodhydrique et phosphoreux, d'après une réaction analogue à la suivante :



Les dérivés de l'arsenic et de l'antimoine sont insolubles dans le sulfure de carbone, sauf les iodosulfures, et beaucoup moins altérables que les précédents sous l'influence de l'air humide et de l'eau ; quelques-uns même résistent à l'action des acides dilués et bouillants, mais ils sont cependant tous détruits rapidement par les liqueurs alcalines.

Vu, bon à imprimer,

LE PRÉSIDENT DE LA THÈSE,

A. RICHE.

Vu, LE DIRECTEUR DE L'ÉCOLE,

G. PLANCHON.

Vu et permis d'imprimer,

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

GRÉARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
20200 Quai des Grands-Augustins, 55.
